Searching PAJ 1/2 ページ

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2001-040029

(43)Date of publication of application: 13.02.2001

(51)lot Ci

COSF 4/658 COSF 10/00 COS.J 5/18 // 0081 23:00

(22)Date of filing:

(21)Application number: 11-220449 03 08 1999

(71)Applicant: JAPAN POLYCHEM CORP

(72)Inventor · MATSUNAMI SHIGEYUKI

ISHII KOICHIRO

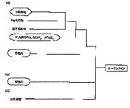
(54) α-OLEFIN POLYMERIZATION CATALYST AND OLEFIN POLYMER OBTAINED USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a catalyst capable of producing an a-olefin polymer markedly

improved in stereoregularity.

SOLUTION: This catalyst is obtained by combining the component A described below with an organoaluminum compound and a silicon compound of the formula R6mSi (OR7)4-m (R6 and R7 are each a ≥1C hydrocarbon group or heteroatom-contg. hydrocarbon group; 05m<4). and an a-olefin is polymerized using this catalyst. component A: a solid catalytic component prepared by contacting (A1) and (A2) with each other followed by washing the product with a solvent and then contacting (A3) with the product, or by contacting (A1) and (A3) with each other followed by washing the product with a solvent and then contacting (A2) with the product [(A1): a solid component for a olefin polymerization essentially comprising Ti, Mg, a halogen and an electron donor; (A2): an organoaluminum compound of the formula R1AIR2R3 or R42-nR5AlXn (R1 is a ≥3C branched-chain



hydrocarbon group; R2 to R5 are each a ≥1C hydrocarbon group; X is a halogen; 0<n<2); (A3); an organoaluminum compound).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

22.06.2006

Date of sending the examiner's decision of rejection

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration] [Date of final disposal for application]

[Patent number]

Searching PAJ 2/2 ページ

[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

(19)日本國特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2001-40029 (P2001-40029A)

(43)公開日 平成13年2月13日(2001.2.13)

(51) Int.Cl.7		徽別紀号	P I	デーマコート*(参考)
C08F	4/658		COSF 4/658	4F071
	10/00		10/00	4 J 0 2 8
C 0 8 J	5/18	CES	C08J 5/18	CES
# CART	23-00			

審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全 13 頁)

(21)出機器号	零職平11−220449	(71)出源人	596133485
			日本ポリケム株式会社
(22)出顯日	平成11年8月3日(1999.8.3)		東京都千代田区有來町一丁目10番1号
		(72)発明者	松波 成行
			三鷹県四日市市東邦町1番地 日本ポリケ
			ム株式会社プロセス開発センター内
		(72)発明者	石并 公一郎
		-	三重県四日市市東邦町1番地 日本ポリケ
			ム株式会社プロセス開発センター内
		(74)代继人	100106817
			弁理士 旅野 みふね

機終質に続く

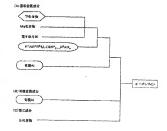
(54) 【発明の名称】 αーオレフィン集合用触媒およびそれを用いて得られるオレフィン集合体

(57) 【要約】

【課題】 立体規則性を移設に向上させたαーオレフィン重合体を製造しうる触媒を提供することを課題とする

「解決手段」 以下の成分 (A) と有機アルミーウム化合物 (B) と R^s m S i (OR7) $_{-m}$ (R s 、 R^r は C I 以上の 現化水素 基 $_{-m}$ C $_{-m}$ C

成分(A): (A1)と(A2)とを接触させ溶剤洗浄した後に(A3)を接触させるか、又は(A1)と(A3)とを接触させるか、又は(A1)と(A3)とを接触させるが、ない(A1)と(A4)と(A5)となる関係種態成分((A1):Ti,Mg、ハロゲンおよび電子等与体を必須成分として含有するαーオレフィン重合用関係成分、(A2):R²A1R²R³又はR³Z=R³A1X。(R¹LC3以上の分能類状炭化水素基、R³A1X。(R¹LC1以上の炭化水素基、Xはハロゲン、nはO′へn<2)で表される有機アルミニウム(A3):有機アルミニウム化合物(A3):有機アルミニウム化合物(A3):有機アルミニウム化合物(A3):有機アルミニウム化合物(A3):有機アルミニウム化合物(A3):有機アルミニウム化合物(A3):有機アルミニウム化合物(A3):有機アルミニウム化合物(A3):有機アルミニウム化合物(A3):有機アルミニウム化合物(A3):有機アルミニウム化合物(A3):



[特許請求の撤開]

【請求項1】 以下に示す成分(A)、成分(B)およ び成分(C)を組み合わせてなるαーオレフィン集合用 触媒。

成分(A):以下に示す(A1)と(A2)とを接触させ溶剤洗浄した後に(A3)を接触させるか、又は(A1)と(A3)とを接触させ溶剤洗浄した後に(A2)を接触させてなる固体触媒成分

(A1): チタン、マグネシウム、ハロゲンおよび電子 供毎体を必領成分として含有するαーオレフィン重合用 10 固体成分

(A2):下記…般式(1) 又は(2)で表される有機 アルミニウム化合物

[化1] R1 A1R2 R2 ··· (1)

R4 2-n R5 Al Xn · · · (2)

(ここで、R¹ は原素数3以上の分岐輸状終化水素基を 表し、R²、R³、R⁴ およびR⁶ は各本炭素数1以上 の炭化水素基を表し、Xはハロゲンを表す。nは0<n く2である。)

(A3): 杏機アルミニウム化合物

成分(B):有機アルミニウム化合物

成分(C): F記一般式(3)で表されるケイ楽化合物 【化2】R⁶ m Si (OR⁷) 4-m ・・・(3)

(ここで、R* およびR 7 は各々炭素数 1 以上の炭化水 素藻又はヘテロ原子を含む炭化水素基を表す。mは $0 \le m < 4$ である。)

【請求項2】 前記(A1)の電子供与体が、フタル酸 ジエステル化合物およびアタル酸ジ・ライド化合物から なる助から選択されることを特徴とする、請求項1記載 のαーオレフィン蜜合用触媒。

【請求項3】 前記・較式(3)で表されるケイ素化合物におけるR。のうち少なくともよっが炭素数3以上の 分岐鎖状炭化水素基であることを特徴とする、請求項1 記載のa・オレフィン繁全用機媒

【請求項4】 請求項1~3のいずれかに記載のαーオ レフィン銀合用触媒を用いてαーオレフィンを第合又は 共重合して得られる、オレフィン重合体。

【請求項5】 請求項5割級のオレフィン電合体からなるフィルム又はシート。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【範明の高する技術分野】本準明は、特定の関体触媒成 分、有機アルミニウム化合物、おおびケイ素化合物を組 み合わせてなるαーオレフィン集合用触媒およびそれを 所いて得られるネレフィン集合体に関するものである。 詳しくは、本範明は、立体集制性の極めて高い、集合体を 高い破事で得ることができるαーオレフィン集合用触媒 およびそれを用いて得られるオレフィン東合体に関する ものである。 【従来の抜精】近年、チタン、マグネシウム、ハロゲン および縄子母与体を必須成分として含有する現体触媒、 分を使用してαーオレフィンの高立体規則性電合体を高 収率で製造するという接案が嵌多くなされている(例え ば、特開昭57-63310号、同57-63311 号、同57-63312号、例58-138705号、

号、同57-63312号、同58-138705号、 同58-138706号、同58-138711号各公 報参照)。これらの中で、前記領体性線成分、有機アル こっウム化合物成分および電子供与体成分を併用してなる電合用機線は実用性の高いものである。

【0003】 しかしながら、 糸髪剥者らが知るところでは、この糖螺薬においても生成する α ーオレフィン重合体の立体集制性は十分とは違えない。 立体規則性の氏庁 原因のひとつには個体成分中に残留する内部ドナーであるブタル酸エステル等の鑑了供身体が立体規則性を高度に規制するケイ素化合物と十分に整換されていないためであることが考えられる。 そこで、上記問題素を解決するためには、 関体散構及分減製段階で、可能な限り内部ドナーである電子供身体を愉くことが高立体規則性ポ20 リマーを傷る上では電撃となる。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、前述 の問題点を解決することにあり、なお…勝の立体規則性 を向上させたαーオレフィン重合体を製造する触抜を提 供することである。

[0005]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上配開題 点を解決するために各種地域成分について低度検討を行った結果、物定の二種額の有機アルミニウム化合物で2 3回以上処理させることにより調製された腐体地域成分 と、有機アルミニウム化合物と、セカイを

と、有職アルミニワム化合物と、ケイ素化合物とを組み 合わせることにより、極めて高い立体規則性のαーオレ フィン重合体を高収率で提供できることを見出し、本発 明に到達した。

【0006】すなわち、本発明は、以下に示す成分

(A)、成分(B) および成分(C) を組み合わせてなる αーオレフィン重合用触媒を提供する。

成分(A):以下に示す(A1)と(A2)とを接触さ 位容辨洗浄した後に(A3)を接触させるか、又は(A 40 1)と(A3)とを接触させ密剤洗浄した後に(A2) を接触させてなる固体動態成分

(A1): チタン、マグネシウム、ハロゲンおよび電子 供与体を必須成分として含有するαーオレフィン重合用 固体成分

(A2):下記一般式(1) 又は(2)で表される有機 アルミニウム化合物

[0007]

[作3] R¹ A1R² R³ · · · (1) R³ 2-n R⁵ A1Xn · · · (2)

【0008】 (ここで、R: は模素数3以上の分岐額状

[0002]

炭化木素基を表し、R°、R°、R° およびR°は各々 炭素数1以上の炭化水素基を表し、Xはハロゲンを表 す。nは0<n<2である。)

す。nは0<n<2である。) 【0009】(A3): 有機アルミニウム化合物 成分(B): 有機アルミニウム化合物

成分(C):下記一般式(3)で表されるケイ素化合物 【0010】

[代4] R⁸ m S i (OR⁷) 4-m ··· (3)

【0011】 (ここで、R⁸ およびR⁷ は各々検素数1 以上の検化木素基又はヘテロ原子を含む炭化木素基を表 10 す。mは0≦m<4である。)

[0012]また、本発明は、前記(A1)の電子供与 体が、フタル像ジエステル化合物およびフタル酸ジハラ イド化合物からなる群から選択されることを特徴とする 前並ω・オレフィン変分用地媒を提供する。

[0013]また、本発明は、前記一般式(3)で表されるケイ素化合物におけるR®のうちかなくとも1つが 映業数3以上の分岐線状茂化水素基であることを特徴と する前距4 - オレフィン電台用触線を提供する。

【0014】また、本発明は、前記いずれかのαーオレ 20 フィン富倍P膀膜を用いてαーオレフィンを重合文は共 重合して得られるオレフィン重合体を提供する。また、 本発明は、前記オレフィン重合体からなるフィルム又は シートを開始する。

[0015]

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態を説明 する。

1. αーオレフィン豊合用触媒

本発明のαーオレフィン重合用触媒は、特定の成分

(A)、成分(B)および成分(C)を報み合かせてな。 るものである。ここで、「組み合わせてなる」というこ とは、成分が準示めもの(すなわち、成分(A)、成分 (B)および成分(C))のみであるということを意味 するものではなく、本発明の効果を損なわない範囲で他 の成分が表をすることを排除しない。

【0016】(1)成分(A):固体触媒成分

本発明の α - ホレフィン張合用触媒に用いられる関体験 螺成分 (成分 (A)) は、物定の α - ホ ト フ ス 東合用 固体成分 (A)) と特定の 4 機アルミニウム化合物 (A 2) とを接触させ、溶解に添伸した後にさらに特定の有 機アルミニウム化合物 (A3) を接触させるか、または 該 (A1) と該 (A3) とを検触させ、溶解洗浄した後 に該 (A2) を接触させてなる生成物である。このよう な本祭明の成分 (A) は、上記必須三歳分別外の合自的 的な他の成分の央存を排除しない。

前記菌体成分(A1)は、チタン、マグネシウム、ハロ ゲン、および電子供与体を必須成分として含有してなる αーオレフィンの立体規則性素合用固体成分である。こ こで『必須成分として含有し』ということは、挙示の匹

[0017] ①固体成分(A1)

成分以外に合目的的な他元素を含んでいてもよいこと、これらの元素はそれぞれが合目的的な任意の化合物として存在してもよいこと、ならびにこれら元素は相互に結合したものとして存在してもよいことを水すものである。

【0018】 チタン、マグネシウムおよびハロゲンを含 む国体成分そのものは公知のものである。例えば、特陽 昭53-45688号、岡54-3894号、岡54-31092号、同54-39483号、同54-945 91号、到54-118484号、到54-13158 9号、開55-75411号、開55-90510号、 岡55-90511号、岡55-127405号、岡5 5-147507券、開55-155003券、開56 -18809号、 問56-70005号、 問56-72 001号、網56~86905号、網56~90807 易、潤56-155206号、贈57-3803号、問 57-34103号、同57-92007号、同57-121003号、 潤58-5309号、 潤58-531 0号、同58~5311号、同58-8706号、同5 8-27732号。同58-32604号。 間58-3 2605号、同58-67703号、同58-1172 06号、岡58-127708号、岡58-18370 8号、同58-183709号、同59-149905 号。同59-149906号。問63-108008号 各公園等に配置のものが使用される。

【0019】 本発明において使用されるマグネシウム際 となるマグネシウム化合物としては、マグネシウムジク マイド、ジアルコキシマグネシウム、アルコキシマクネ シウムハタイド、マグネシウムオキシハライド、ヴァル キルマグネシウム、アルキルマグネシウムへライド、酸 化マグネシウム、水酸化マグネシウム、マクネシウムの カルボン酸塩等が挙げられる。これらの中でもマグネシ ウムジハライド、ジアルコキシマグネシウム等のMg (OR*)2−p Xp (ここで、R*は現化水素馬、好 ましくは映書終1~10程度のものであり、Xはハロゲ ンを示し、pは08−52である。)で表されるマグネ シウム化合物が好ましい。

【00 2 0】またチタン源となるチタン化合物として 法、一般式Ti(QR⁹)4-a、Xa(ここで、R⁹ は 炭化水素基、 好ましくは炭素数1~1 0 温度のものであ り、Xはへロゲンを示し、qは0 ≤ q ≤ 4 である。)で 麦される任合物が挙げられる。 具体例としては、Ti C 1a、Ti Br 1a、Ti (QC 2 Hs) Cl 1。、Ti (QC 2 Hs) 2 Cl 1。、Ti (QC 2 Hs) Cl 2 Ti (Q - i - C 3 H) Cl 1。、Ti (Q - n - C 4 Hs) Cl 2、Ti (Q - n - C 4 Hs) 2 Cl で、Ti i (QC 2 Hs) Br 1。Ti (Q - n - C 4 Hs) 3 C 、Ti (QC - Hs) Cl 1。 Ti (Q - n - C 4 Hs) 3 C Ce H13) Cls, Ti (OC2 H2) 4, Ti (O -n-C3 H7) 4, Ti (O-n-C4 H9) 4, T i (O-i-C4 He) 4, Ti (O-n-C 6 H13) 4, Ti (O-n-C8 H17) 4, Ti

(OCH2 CH (C2 H3) C4 H9) 4 等が挙げられる。

[0022] また、下iCls (TiCls を木煮で選 元したもの、アルミコウム金属で選元したもの、あるい は有機金属化合物で選元したもの等を含む)、TiBr i、Ti (OC2Hs) Clz、TiClz、ジシクロ ベンタジエニルチタニウムジクロライド、シクロベンタ ジエニルチタエウムトリクコライド等のチタン化合物の 使用も可能である。これものチタン化合物の中でもTi Cl4、Ti (OC3Hs) 4、Ti (OC2Hs) C ls 等が終ましい。

【0023】ハロゲンは、上述のマグネシウムおよび (又は) チタンのハロゲン化合物から供給されるのが普 適であるが、他のハロゲン税が、例えばA1C1。等のア ルミニウムのハロゲン化物、BC1。等のかウ薬のハロ ゲン化物、SiC14等のケイ薬のハロゲン化物、WC16等の 5 タングステンのハロゲン化物、MC16等の 5 タングステンのハロゲン化物、MG15等の 5 アングステンのハロゲン化物、MG16等の 5 シングステンのハロゲン化物、MG16等の 5 シングステンのハロゲン化物、MG16等の 5 シングステンとの大型が、MG16等の 5 シンプステンスを知のハロゲン化剤から供給 することもできる。間格成分(A1)中に代まれるハロ ゲンは、フッ素、塩素、臭薬、ヨウ満またはこれらの混 合物であってもよく、物に基準が好ましい。

【0024】また、固体成分(A1)の製造に利用できる電子供与体(か高ドナーー)としては、アルコール類、フェノール類、ケトン類、アルデヒド類、カボン酸類、有機酸または無機酸類のエステル類、エーテル類、酸アミド類、酸無水物類のような含酸素電子供与体、ア 40ンモニア、アミン、ニトリル、インシアネートのような含窒素電子供与体、スルホン酸エステルのような含磁黄電子供与体などを例示することができる。

【0025】より具体的には、(イ) メタノール、エタ ノール、プロパノール、ベンタノール、ヘキサノール、 オクタノール、ドデカノール、オクタブシルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、 イソプロビルベンジルアルコールなどの炭素数1ないし、 8のアルコール類、(ロ) フェノール、クレブール、 キシレノール、エチルフェノール、プロビルフェノー

ル、イソプロビルフェノール、ノニルフェノール、ナウ トールなどのアルキル芸を有してよい炭素数6ないし2 5のフェノール類、(ハ)アセトン、メチルエチルケト ン、メチルイソプチルケトン、アセトフェノン、ペンゾ フェノンなどの炭素数3ないし15のケトン類、(ニ) アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、オクチルア ルデヒド、ベンズアルデヒド、トルアルデヒド、ナフト アルデヒドなどの炭素数2ないし15のアルデヒド類。 【0026】 (ホ) ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチ ル、酢酸ビニル、酢酸プロビル、酢酸オクチル、酢酸シ クロヘキシル、酢酸セロソルブ、プロピオン酸エチル、 酪酸メチル、吉草酸エチル、ステアリン酸エチル、クロ ル酢酸メチル、ジクロル酢酸エチル、メタクリル酸メチ ル、クロトン酸エチル、シクロヘキサンカルボン酸エチ ル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピ ル、安息香酸プチル、安息香酸オクチル、安息香酸シク ロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、安 息香酸セロソルプ、トルイル酸メチル、トルイル酸エチ ル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス 酸メチル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸エチル、 γ…ブチロラクトン、αーパレロラクトン、クマリン、 フタリドなどの有機酸モノエステル、または、フタル酸 ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘプチル、コ ハク酸ジエチル、マレイン酸ジプチル、1、2-シクロ ヘキサンカルボン酸ジエチル、炭酸エテレン、ノルボル ナンジエニルー1、2-ジメチルカルボキシラート、シ クロプロパン-1、2~ジカルボン酸~n~へキシル、 1. 1-シクロプタンジカルボン酸ジエチルなどの有機 酸多額エステルの炭素数2ないし20の有機粉エステル

【0027】(ハ)ケイ酸エチル、ケイ酸ブチルなどのケイ酸エステルのような無頻敏エステル項、(ト)アセチルクよりま、ベンゾイルクロリド、トルイル酸クロリド、塩化フタロイル、イソ塩化フタロイル、イソ塩化フタロイルなどの球薬数2ないし.15の酸シライド窓.

(チ)メチルエーテル、エチルエーテル、イソプロピル エーテル、ブチルエーテル、アミルエーテル、テトラヒ ドロフラン、アニソール、ジフェニルエーテル、2、2 ー ジメチル・1、3 ージメトキシプロパン、2、2 ー ジイソプロピルー1、3 ージメトキシプロパン、2・2 ー ジイソプカルー1、3 ージメトキンプロパン、2 ー イソ プロピルー2 ー イソプチルー1、3 ー ジメトキシブロパン 2 ー イソプロピルー2 ー s ー ブチルー1、3 ー ジメトキンプロパン、2 ー - イ アチルー1、3 ー ジメトキンプロパン ビルー1、3 ー ジメトキンプロパン、2、2 ー ジンクロ ペンチルー1、3 ー ジメトキンプロパン、2、2 ー ジンクロ ハチルー1、3 ー ジメトキンプロパン、2、2 ー ジ フローキンルー1、3 ー ジメトキンプロパン、2、2 ー ジ ジフェニルー1、3 ー ジメトキンプロパン、2、2 ー ジ メチルー1、3 ー ジェージ プロピルー1、3ージエトキシプロバンなどの炭素数2 ないし20のエーテル類。

【0028】 (9) 酢酸アミド、安息香酸アミド、トル イル酸アミドなどの酸アミド類、(ヌ)メチルアミン、 エチルアミン、ジエチルアミン、トリプチルアミン、ビ ベリジン、トリベンジルアミン、アニリン、ピリジン、 ピコリン、テトラメチルエチレンジアミンなどのアミン 類、(ル) アセトニトリル、ベンゾニトリル、トルニト リルなどのニトリル類、(デ)2…(エトキシメチル) 香酸エチル、3~エトキシ~2-フェニルプロピオン酸 エテル、3-エトキシブロピオン酸エチル、3-エトキ シー2-sープチルプロピオン酸エチル、3-エトキシ 2-t-ブチルプロビオン酸エチルなどのアルコキシ エステル化合物類、

【0029】(ワ)2…ベンソイル安息香酸エチル、2 ~ (4'ーメチルベンゾイル)安息巻後エチル、2-ベ ンゾイルー4、5…ジメチル安息委除エチルたどのケト エステル化合物類、(カ) ベンゼンスルホン酸メチル、 ベンゼンスルホン酸エチル、p ~ トルエンスルホン酸エ 20 チル、ロートルエンスルホン酸イソプロピル、ロートル エンスルホン酸ーnープチル、pートルエンスルホン酸 - s ープチルなどのスルホン酸エステル類等を挙げるこ とができる。

【0030】これらの電子供与体は、二種類以上用いる ことができる。これらの中で好ましいのは有機酸エステ ル化合物、酸ハライド化合物およびエーテル化合物であ り、特に好ましいのはフタル輪ジェステル化合物および フタル酸ジハライド化合物からなる群から選択されるも のである。

【0031】成分(A1)は、必要により他成分を用い て、例えば以下のような製造方法により製造される。

(イ)ハロゲン化マグネシウムと鎖子供与体、チタン含 有化合物を接触させる方法。

(ロ) アルミナまたはマグネシアをハロゲン化リン化合 物で処理し、それにハロゲン化マグネシウム。数子燃料 体、チタンハロゲン含有化合物を接触させる方法。

(ハ) ハロゲン化マグネシウムとチタンテトラアルコキ ンドおよび特定のボリマーケイ素化合物を接触させて得 られる固体成分に、チタンハロゲン化含物および/また 40 はケイ素のハロゲン化合物、電子供与体を接触させた反 応生成物を不活性有機溶媒で洗浄させる方法。なお、こ こで用いられるボリマーケイ素化合物としては、下式で 示されるものが適当である。

[0032]

[K5]

【0033】ここで、R10 は従来数1~10程度の応 化水素基であり、xはこのボリマーケイ素化合物の粘度 が1~100センチストークス経度となるような音楽度 を示す。異体的には、メチルハイドロジェンポリシロキ 一安息香酸エチル、2-(ℓ-ブトキシメチル)一安息 10 サン、エチルハイドロジェンポリシロキサン、フェニル ハイドロジェンポリシロキサン、シクロヘキシルハイド ロジェンポリシロキサン、1、3、5、7-テトラメチ ルシクロデトラシロキサン、1、3、5、7、9 ... ベン タメチルシクロベンタシロキサン等が好ましい。

> 【0034】 (二) マグネシウム化合物をチタンテトラ アルコキシドおよび/または電子供与体で際解させて、 ハロゲン化剤またはチタンハロゲン化合物で析出させた 調体成分に、チタン化合物、および電子供与体を接触さ せるかまたは、各々別に接触させる方法。

> 【0035】(ホ)グリニャール試薬等の有機マグネシ ウム化合物をハロゲン化剤、還元剤等と作用させた後、 これに必要に応じて電子供与体を接触させ、次いでチタ ン化合物、および電子供与体を接触させるかまたは、各 々別に接触させる方法。

> 【0036】 (へ) アルコキシマグネシウム化金物にハ ロゲン化剤および/またはチタン化合物を蔵子供与体の 存在下もしくは不存在下に接触させるかまたは、各々別 に接触させる方法。これらの製造方法の中でも(イ)、 (ハ)、(二) および(へ) が好ましい。

【0037】②有機アルミニウム化合物(A2)

創記成分 (A) の製造に用いられる有機アルミニウム化 合物(A2)は、個体成分(A1)、又は該(A1)と 有機アルミニウム化合物 (A3) との接触物に接触させ て用いられる。ここで「接触させて」ということは、接 触開数が1個に限られることを意味するのではなく。本 発明の効果を損なわない範囲で有機アルミニウム化合物 (A2) を繰り返し接触させることを排除しない。

【0038】前記有機アルミニウム化合物(A2)は、 下記一般式(1)又は(2)で表される化合物である。

[化6] R | A | R 2 R 3 · · · (1)

R4 2 n R5 A1Xn · · · (2)

[0039]

【0040】 ここで、R1 は影響数3以上、好きしくは 災素数3~10程度の分岐鎖状炭化水素基を表す。 R²、R³、R⁴およびR⁵は検索数1以上、好ましく は炭素数1~10程度の炭化水素基を表す。Xはハコゲ ンを表す。 vは0 < n < 2 である。

【0041】前記有機アルミニウム化合物(A2)の具 体例としては、(イ)トリイソプロビルアルミニウム、 50 ジイソプロピルメチルアルミニウム、ジイソプロビルエ チルアルミニウム、イソプロピルジメチルアルミニウ ム、イソプロピルジエチルアルミニウム、トリイフブチ ルアルミニウム、ジイソプチルメチルアルミニウム、ジ イソプチルエチルアルミニウム、ジイソプチルプロビル アルミニウム、イソブチルジメチルアルミニウム、イソ プチルジエチルアルミニウム、イソプチルジプロピルア ルミニウム、トリーsec-プチルアルミニウム、ジーs ec-プチルメチルアルミニウム、ジ-sec-プチルエ チルアルミニウム、ジ-sec-ブチルプロピルアルミニ ウム、sec-ブチルジメチルアルミニウム、sec-ブ 10 テルジエチルアルミニウム、sec-ブチルジプロビル アルミニウム、トリーレープチルアルミニウム、ジーレープ チルメチルアルミニウム、ジ- t - ブチルエチルアルミニ ウム、ジ- t - プチルプロピルアルミニウム、 t - プチル ジメチルアルミニウム、t・ブチルジエチルアルミニウ A、 t-プチルジプロピルアルミニウムなどのトリアル キルアルミニウム等のアルキルアルミニウム、

【0043】これらの中で併生しいのはトリイソプロピ アアルミニウム、トリイソプチルアルミニウム、トリー sec.ブチルアルミニウム、トリーにブチルアルミニ ウム、またはジエチルアルミニウムモノクロライド、グ イソプロピルアルミニウムモノクロライド、グラチルア ルミニウムモノクロライド、グインブチルアルミニウム モノクロライド、ジーsecーブチルアルミニウムモノクロライドがある。 イド電およびジーL・ブチルアルミニウムモノクロラ イド電お気。

1004413分機アルミニウム化合物(A3) 前記成分(A)の製造に用いられる有機アルミニウム化 合物(A3)は、前記有機アルミニウム化合物(A2)と と同様、関体成分(A1)、又は雄(A1)と有機アル ミニウム化合物(A2)との接触物に接触させて用いる れる。ここで「接触させて;ということは、前記有機ア ルミニウム化合物(A2)の場合と同様に、接触地激が 1 同に限られることを意味するのではなく、本発明の効果を損なわない動態で有機アルミニウム化合物(A3) を織り返し始をすることを植物にかい 【0045】本発明で用いられる有機アルミニウム化合物(A3)の具体例としては、下記一般式(4)又は(5)で表される化合物が挙げられる。

[0046]

【0047】ここで、R¹¹ およびR¹² は炭素数 1~ 20の炭化水素基または水薬原子であり、R¹³ は炭化 水素基であり、Xはハロゲンであり、rおよびs はそれ ぞれ0~r< 3、0~s~3である。

【0049】 これら(イ)~(二)の有機アルミニウム 化合物に他の有機金属化合物、例えば尽1・3・4、 A1 (OR15)、(二二で、R14 おはび取1。は同一ま たは異なってもよい炭素数1~20の炭化水素基であ り、1は10く1、33である。)で表されるアルミニウム アルコキンド等を信用することもできる。例えば、トリ エチルアルミニウムとジエチルアルミニウムエトキンド の併用、ジエチルアルミニウムエクロライドとジエチ ルアルミニウムエトキンドとの併用、エチルアルミニウ ムジクロライドとエチルアルミニウムジエトキンドと の併用、トリエチルアルミニウムとジエチルアルミニウム 作用・サニチンドとジエチルアルミニウム に用金が挙げられる。

[0050] ①任意成分

さらに、本発明の成分 (A) の製造においては、上記を 40 類成分の他に任意成分を含んでもよいことは前述の通り であるが、そのような正意成分として好識なものとして は、ビニルシラン化合物を挙げることができる。

【0051】ビニルシラン化合物としては、モノシラン (SiH4) 中の少なくとも一つの水薬原子がビニル幕 (CH2=CH→)に耐き換えられ、そして投りの水薬 原子のちものいくつかが、ハロゲン (伊ましくはC 1)、アルキル基 (好ましくは炭素数1~12の炭化木 素基)、アリール基 (好ましくはフェニル県)、アルコ

キシ基 (好ましくは炭素数1~12のアルコキシ基)

その他で置き換えられた構造を示すものである。

[0052] より具体的には、CH2 = CH-Si H3 , CH2 = CH-SiH2 (CH3) , CH2 = C H-SiH (CHa) 2, CH2 = CH-Si (C H3) 3, CH2 = CH-SiCl3, CH2 = CH-SiCla (GHs), GHz = CH-SiCl (CH a) a CH2 = CH-S | H (C |) (CH3) . C Ha = CH - Si (Ca Hs) a, CH2 = CH - Si C1 (C2 H5) 2, CH2 = CH-SiC12 (C2 Hs), CH: = CH-Si (CH3) 2 (C 2 Hs), CH2 = CH-Si (CH2) (C2 H5) 2 . CH2 = CH-Si (n-C4 H9) 2 . CH2 = CH-Si (Calla) a, CH2 = CH-Si (CH 3) (C6 H5) 2, CH2 = CH-Si (CH2) 2 (Co Ho), CH2 = CH-Si (CH3) 2 (Co H + CH =) , (CH = CH) (CH =) 2 Si - O -Si (CH3) 2 (CH=CH2), (CH2=C H) 2 S i H2 , (CH2 = CH) 2 S i C 12 , (C H2 = CH) 2 Si (CH2) 2, (CH2 = CH) 2 Si(CoHs) z 等を例示することができる。

20 1531 ⑤成分 (A) の製造 成分 (A) 1、成分 (A) と構成する各成分 (A1~A 3) および必要により用いられる前記任意成分を、良勝的にあるいは、時的に相互に起機させて、その中間および/または最後に有機溶媒で洗浄することによって製造することができる。具体的には、a: (A1) と (A 2) とを接触させ溶剤洗浄した後に (A 3) を接続させる方法、又はb: (A 1) と (A 3) とを接触させ溶剤洗浄した後に (A 3) を接続させ溶剤洗浄した後に (A 2) を接触させ溶剤洗浄した後に (A 3) を接続させ溶剤洗浄した後に (A 3) とを接触させ溶剤洗浄した後に (A 3) とを接触させ溶剤洗浄した後に (A 3) とを接触させ溶剤洗浄した後に (A 3) とを接触させ溶剤洗浄に (A 3) とを接触させ溶剤洗浄した。 (A 3) とを接触させ溶剤、 で (例えば、本・サン、ヘブタン、トルエン、クリニハキサン等)、あるいはハロゲン化炭化水素溶媒 (例えば、塩化ーn・ブチル、1、2 ー・ジクロロエチレン、四塩化炭炭 クロー・ブチル、1、2 ー・ジクロロエチレン、四塩化炭炭 クロー・ブチル、1、2 ー・ジクロロエチレン、四塩化炭炭 クロー・ブチル・20 できる。

【0054】前記成分(A)を構成する各成分の接触条件は、機業の不存在下で実施する必要があるものの。本 毎期の効果が認められるかざり任意のものでありうるが、一般的には、次の条件が好ましい。接触はは、一ち0~200で程度、好ましくは0~100である。接触方法としては、即様ボールミル、転動ミル、ジェットミル、駅体度性粉砕機などによる機械がな方法、不活性希釈何を住下に20様似される機械がな方法、不活性希釈何を住下に20様似としては、脂肪疾または労働なの役化未満およびパロ炭化水業、ボリンロキサン等分泌すられる。

[0055] 武分(A) を構成する各成分使用量の量比 は、本題例の効果が認められるかぎり任意のものであり うるが、一般的には、次の範囲内が好ましい。成分(A 1)のチタン化合物の使用量は、使用するマグネシウム 化合物の使用量に対してmo1比で0,001-10 50

00の範囲内がよく、好ましくは0.01~10の範囲 内である。ハロゲン源としてそのための化合物を使用する場合は、その使用彙はケラン化合物および(または) マグネシウム化合物がハロゲンを含む、含まないにかか わらず、使用するマグネシウムの使用量に対してm01 比で0.01~1000の範囲内がよく、好ましくは 0.1~1000を範囲内である。電子供与体の使用量 は、前記のマグネシウム化合物の使用量に対してm01 比で0.001~100範囲内がよく、好ましくは0. 1001~60m間内である。

【0056】成分(A2)の台機アルミニウムの使用量は、成分(A1)を構成するチタン成分に対するアルミニウムの原子比(アルミニウムノチタン)で0.1~100mol/molがあり、好ましくは、A1/Ti=1~50mol/molの範囲内である。成分(A3)の有機アルミニウムの使用量は、成分(A1を構成するチタン成分に対するアルミニウムの原子比(アルミニウム/チタン)で0.1~100mol/molが一般的であり、好ましくは、A1/Ti=1~50mol/molが患性がある。なお、成分(A)の製造の中間および/または最後には、削記路列洗浄の他にも、数路角洗浄で用いられるのと同様や不管性有機密域での洗浄工程を付加することができる。

【0057】本発明で使用する成分(A)としては、ビ ニル革含育化合物、例えばオレフィン類、ジエン化合 物、スチレン指等を接触させて重合させる予備重合工程 を終たものを使用することもできる。

【0058】予備重合を行う際に用いられるオレフィン 類の具体例としては、例えば炭素数2~20程度のも

の、具体的にはエチレン、プロビレン、1-ブテン、3 ーメチルプテンー1、1ーペンテン、1…ヘキセン、4 ーメチルベンデン…1、1…オクテン、1ーデセン、1 …ウンデセン、1-エイコセン等があり、ジェン化合物 の具体例としては、1、3ープタジエン、イソプレン、 1, 4 -- ヘキサジエン、1, 5 -- ヘキサジエン、1, 3 ーペンタジエン、1、4ーペンタジエン、2、4ーペン タジエン、2, 6…オクタジエン、cis-2、ira ns-4-ヘキサジエン、trans-2、trans -4-ヘキサジエン、1、3-ヘブタジエン、1、4-ヘプタジエン、1,5 -- ヘプタジエン、1,6-ヘプタ ジエン、2、4-ヘプタジエン、ジシクロベンタジエ ン、1、3-シクロヘキサジエン、1、4-シクロヘキ サジエン、シクロベンタジエン、1、3 -- シクロヘブタ ジエン、4-メチルー1、4-ハキサジエン、5-メチ ルー1、4-ヘキサジエン、1、9-デカジエン、1、 13ーテトラデカジエン、p-ジビニルベンゼン、m-ジビニルベンゼン、ロージビニルベンゼン、ジシクロベ ンタジエン等がある。また、スチレン類の具体例として は、スチレン、αーメチルスチレン、アリルベンゼン、 クロルスチレン築がある。

【0059】 成分(A1) 中のチタン成分と上記ピニル 基含有化合物の反応条件は、本発明の効果が認められる かぎり任意のものでありうるが、一般的には次の範囲内 が好ましい。ビニル基含有化合物の予縮電合量は、チク ン関体成分1グラムあたり3、001~100グラム、 好ましくは0. 1~50グラム、さらに好ましくは0. 5~10グラムの範囲内である。予備重合時の反応温度 は-150~150℃、好ましくは0~100℃であ る。そして、「本重合」、すなわちαーオレフィンの重 合のときの南合識度よりも低い重合温度が好ましい。反 10 応は、一般的に撹拌下に行うことが好ましく。そのとき ヘキサン、ヘプタン等の不活性溶媒を存在させることも できる。また、予備重合は、(A1) と(A2) および /または(A3)との接触後に行うこともできるが、 (A1) と (A2) および/または (A3) の接触時に 間時に予備報合を行うこともできる。

【0060】(2)成分(B):有機アルミニウム化合 本発明で成分(B)として用いられる有機アルミニウム 合物(A3)として使用できるものとして挙げられたも ののなかから選択することができる。成分(B)の有機 アルミニウム化合物と成分(A)の個体触媒成分中のチ タン成分との割合は、Al/Ti=1~1000mol /mclineの一般的であり、好ましくは、Al/Tli=10~500mol/molの割合で使用される。

【0061】(3)成分(C):ケイ素化合物 本発明で成分(C)として用いられるケイ素化合物は、 下記一般式 (3) で表されるものである。

[0062] [任8] R⁶ m S i (OR⁷) 4-m · · · (3) 【0063】ここで、R 6 およびR 7 は各々炭素数1以 上、好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数 1~10程度の炭化水素拡又はヘテロ原子を含む炭化水 素基であり、mは0~m<4である。このうち、特に好 ましいものとしては、前記一般式 (3) におけるR f の うち少なくとも1つが炭素数3以上の分岐鎖状炭化水素

基(具体的には、tert-ブチル基、シクロベンチル

基等) であるケイ素化合物が挙げられる。

【0064】本発明で使用できるケイ素化合物の具体例 40 ELTI, (4) (CH3) & CS (CH3) (OC Ha) 2, (CHa) 3 CS i (CH (CHa) 2) (OCHs) 2, (CH3) 3 CS1 (CH3) (OC 2 Hs) 2; (CHs) 3 CSi (C2 Hs) (OCH 3) 2, (CH2) a CSi (n-C3H7) (OCH 5) 2. (CH3) 3 CS i (n-C5 H13) (OC Hs) z, (C2 Hs) a CS i (CH3) (OC Ha) 2, (CH2) (C2 H5) CHS i (CH2) (OCH3) 2, ((CH3) # CHCH2) 2 5 i (OCH3) 2, (C2 H3) (CH3) 2 CS i (C 56

Ha) (OCHa) 2. (C2 Ha) (CHa) 2 CS i (CH3) (OC2 H5) 2, (CH3) 3 CS i (OCHs) s, (CHs) s CSi (OC 2 H5) 3 . (CH3) (C2 H5) CH5 i (OCH 3) 3, (CH3) 2 CH (CH3) 2 CSi (C Ha) (OCHa) 2. ((CHa) 3 C) 2 Si (O CH2) 2, (C2 H5) (CH3) 2 CSi (OCH 3) 3, (C2 Hs) (CH3) 2 C51 (OC 2 Ha) 3, (CH3) a CSi (OC (CH3) s) (OCH3) 2, ((CH3) 2 CH) 2 Si (OCH 3) 2. ((CH3) 2 CH) 2 Si (OC 2 H5) 2 , (Cs Ha) 2 Si (OCHa) 2 , (C 5 Ha) 2 Si (OC2 H5) 2, (C5 Ha) (CH a) Si (OCHa) 2, (CsHa) ((CHa) 2 CHCH2) Si (OCH3) 2, (Ce H11) Si (CH2) (OCH3) 2. (C6 H11) 2 Si (O CH3) 2, (C6 H11) ((CH3) 2 CHC H2) Si (OCH3) 2, ((CH3) 2 CHC H2) ((C2 H5) (CH3) CH) Si (OC 化合物は、上記成分(A) における有機アルミニウム化 20 Hs) 2、((CHs) 2 CHCH2) ((CHs) 2 CH) Si (OCs H11) 2, HC (CH2) 2 C (CH3) 2 S i (CH3) (OCH3) 2 . HC (C Ha) 2 C (CH3) 2 Si (CH3) (OC2 Ha) 2 , HC (CH3) 2 C (CH3) 2 S i (OCH3) 3, (CH3) 8 CS i (OCH (CH3) 2) (OC Ha) 2, (CHa) a CSi (OC (CHa) a) (OCHs) 2等のアルキルアルコキシケイ素化合物、 【0065】 (ロ) ピス (ピロリジノ) ジメトキシシラ ン、ビス (2~メチルーピロリジノ) ジメトキシシラ 30 ン、ビス (3-メチルーピロリジノ) ジメトキシシラ ン、ビス (ビベリジノ) ジメトキシシラン、ビス (2 ~~ メチルーピペリジノ)ジメトキシシラン、ビス (3 ~ メ チルービペリジノ) ジメトキシシラン、ビス(4…メチ ルーピペリジノ) ジメトキシシラン、ビス(2、2、 6. 6 - デトラメチルーピベリジノ) ジメトキシシラ ン、ピス (2、6-ジメチルーピペリジノ) ジメトキシ シラン、ビス (デカヒドロキノリノ) ジメトキシシラ ン、ビス (パーヒドロイソキノリノ) ジメトキシシラン 等のアミノ基を含むケイ素化合物、 [0066] (A) (n-CsH7O) 2 Si (OCH

3) 2, (i-C3H7O) 25i (OCH3) 2, (r-Ca Ha O) 2 Si (OCH3) 2, (sec-C 4 H 9 O) 2 S i (OCH3) 2, (n-C4 H 9 O) 2 S i (OCH3) 2, (i-C4 H9 O) 2 S i (OCH3) 2, (n-C3H1O) (n-C4H8 O) Si (OCHa) 2, (1-C3 H7 O) (n-C 4 H9 O) Si (OCH3) 2, (n-C3 H7 O) (t-C4 H2 O) Si (OCH3) 2 (t-C4 H s O) (n-C4 Hs O) Si (OCH3) 2. (se c-C4 H9 O) (i-C4 H9 O) Si (OCH3)

。等のテトラアルコシキケイ素化合物が挙げられる。

[0667] Cれらの中で好意しいものとしては、(C Ha) a CSi (CHa) (OCHa) 2、(CHa) a CSi (CH (CHa) 2) (OCHa) 2、(CHa) a CSi (CH (CHa) 2) (OCHa) 2、(CHa) a CSi (C2 Hb) (OCHa) 2、(CHa) a C Si (n-C3 Hr) (OCHa) 2、(CHa) a C Si (n-C4 Hr) (OCHa) 2、(CB He) a Si (OCHa) 2、(Ca He) 2 Si (OCa He) a Si (OCHa) 2、(Ca He) 2 Si (OCa He) b) 2、(Ca Hr) 3 Si (OCHa) 2 等が挙 げられる。

【0068】 IL オレフィン単合体

本発明のαーオレフィン室合体は、上述した本発明のαーオレフィン室合用機能を用いてαーオレフィンを含 ルオレフィン室合用機能を用いてαーオレフィンを室合 又は共棄仓に「得られるものかる。 前型。 オレフィ ン電合用機能を用いたαーオレフィンの下合は、炭化水 素容線を用いるスラリー乗合、実質的に維格を用いない 監督に適用される。 スラリー 重合の場合の重合物線としては、ベンタン、ヘキサン、 ヘブタン、シクロへキサン等の炭化水素溶線が用いられ に接別される東合方法は、連続式重合。 回分式重合ま たは多段支電合等いかなる方法でもよい。 混合は度は、 通常30~200粒度、好ましくは50~150℃で あり、そのとき分子推測節箱として水素を用いることが できる。

[0070] このようにして得られる本筆朝のオレフィムン東合体は、極めて高い立体規則性を持つ。そのMFR おおよび端密度等は特に限定されないが、好ましくはMF R 0.5~50/6 m² 利度のものである。

【0071】111. フィルム又はシート

本参明のフィルム又はシートは、上途した本発明のα… オレフィン第合用触媒を用いて得られるオレフィン集合 体からなる。なお、上述した方法で得られるαーオレフ ィンの第合体のなかでも、フィルム又はシート用に遂し たオレフィン単合体としては、プロビレン単独集合体、 プロピレン・エチレンプロック共電合体、プロピレン・ エチレンランダム共重合体、プロピレン・プテシー1 ラ ンダム共重合体、プロピレン・エチレン・プテンランダ ム共重合体、およびプロピレン・エチレン・プテンプロ ック共重合体等を挙げることができる。

【0072】かかるフィルム又はシートの製造方法は特 に限定されず、Tダイ成形を、インフレーション成形法 等いずれを採用することもできる。さらに、これらは延 伸しても無途伸でもよい。またフィルム又はシート団土 10 をラミネートして積倒体としてもよい。

【0073】 該フィルム又はシートの厚みは特に限定されず、用途に応じて適宜選択することができる。その用途としては食品包装用フィルム等が挙げられる。

[0074]

[実施例]以下に、本発明を実施例により更に具体的に 説明するが、本発明はその要旨を逸脱しない限り、これ ら実施例によって何ら制約を受けるものではない。 [0075]

【実施例-1】 [成分(A) の製造] 充分に業素置換したフラスコに、版木および服験素したn ーペブタン20 のm1を導入し、洗いでMgC12を0.4mo1、Ti(O-n-C2Ho)4を0.8mo1場入し、95℃で2時間反応させた。反応終了後、40℃に温度をドげ、次いでメチルトドロポリシロキサン(20センチストークスのもの)を48m1場入し、38門限応させた。生成した版体成分をnーペブタンで洗浄した。次で、充分に需素配換したフラスコに、上記と同様に精製したnーペブタンを50m1等入し、上記で合成した版体成分をMg原子検算で0.24mo1表入した。次いでnーペブタン25m1にSiC1+0.4mo1を混

**で n ー ヘブタン 2 5 m l に S i C l + 0 . 4 m o l を混合して30℃、30分間でフラスコへ導入し、70℃で3時間反応させた。反応終了後、n ー ヘブタンで洗浄した。

【0076】状いでn - ヘブタン25mlにフタル級クロライド0.024molを組合して、70℃、30億でフラスーへ導入し、90℃で1時間反応させた。反応終了後、n - ヘブタンで洗浄したでかで、8iClaO.4mlの1を導入して80℃で6時間反応させた。反応終了後、n - ヘブタンで充分に洗浄して成分(A)を製造するための個格成分(A)とした。このもののチタン含量は11.8 電影等であった。

【0077】於いて、充分に緊兼微煥したフラスコに、上記と同様に精動したローペプタンを50m1項入し、上記で合成した関体成分を12g導入し、(A2)成分としてA1(iーC4Hs)3(T1BA)8.82gを30℃で2時間接触させた。接触終了後、ローペプタンで充分に発浄した。次いで、(A3)成分としてA1(C2Hs)3(TEA)5.07gを30℃で2時間接触させた。接触終了後、ローペプタンで充分に洗浄

し、塩化マグネシウムを主体とする成分(A)を得た。 このもののチタン含量は、1、5重量%であった。

【0078】 [千備産合絵媒の選製]内容費1. 5リットルのステンレス選製オートタレーブに、充分に股本および組成素したローヘプタンを300m1、下EAを2.5g得入した。ケロビレンを20℃で導入を開始し、30分後プロビレンの導入を停止した。その後、固体成分企業業労胆気下に取り出した後、ローヘブタンで充分洗浄して予備業合金は出体成分(A)を得た。なお、ブロビレン 10の予備蛋合量は固体成分1gあたり1.07gであっ

【0080】従って、無難1gに対して生成したポリマー量(以下、無難収率上する。は、15,400(g - PP/g - 無難)である。護衛後中に溶射していた低立体規則性のアクックボリマーは、0.4 重量%であり、副年成物は進めて少量であった(以下、連議像から得ちる。)。 海陽一プタン抽出距離より、全製品、1 (以下、T-1.1と略す)は98.5 重量%であった。また、得られたポリマーは、MFR=5.62(dg/min)、ポリマー嵩密度=0.42(g/cc)であった。

[0081]

[0082]

【実施例-3】実施例-1の成分(A)の製造において、成分(A2)のA1(i-C4Hs):のかわりにA1(i-C4Hs):のかわりにA1(i-C4Hs):2C1(DIBAC)を使用した 50

以外は全く同様に成分 (A) の製造を行い、プロビレンの量合も実施所一1 とそく同様に行った。その様果 20 1. 1 gのポリマーが得られた。従って、触续収量は 13、400gーPP/gー無度である。濾過費からは、0、5 重量%のポリマーが得られた。また、得られたポリマーは、Tー1、I m 9 8. 2 w 1 %、MFR = 4. 44 (d g/min)、ポリマー潔密度 = 0、41 (g/c c) であった。

[0083]

【比較例-1】実施例-1の成分(A)の製造において、成分(A2)のT1BAのかわりにTEAを使用した以外は全く同様に成分(A)の製造を行い、プロピレンの鑑合も実施例-1と全く同様に行った。その結果を表1に示す。

[0084]

【比較明-2】実施明-1の成分(A)の製造において、成分(A2)を使用しなかった以外は全く同様に行い、プロピレンの場合も全く同様に行った。その結果を表1に示す。

[0085]

【実施例-4】 [成分 (A) の製造】無水M g C 1 2 7 5 mm o 1 、 デカン 3 7 . 5 m l および2 - エチルへキシルアルコール 2 2 5 mm o 1 を 、130 ℃で 2 時間加熱して場一路液とした。この接続中に、無水フタル機1 1 . 3 mm o 1 を添加し、130 ででさらに 1 時間機算 経合して溶解させた。このようにして得られた均一部液を変温まで希力した後、200 に保持された 7 i C 1 4 1 . 8 m o 1 中に 1 時間にわたって全無術下接入した。得られた路舎液の温度を4 時間かけて 1 1 0 でに昇りました。得られた路舎液の温度を4 時間かけて 1 1 0 でに昇りました。 7 まで 3 かまり メフィチル

38 温し、110℃に達したところでフタル酸ジイソプチル (D1BP)を18、8mmの1を添加し、これより2 時間両温度にて優料保持した。次いで、熟練達と匹固体 館を採取し、この固体部を275mlのTiGlaに再 懸濁させた後、得られた懸震液を再び110℃で2時間 加熱した。反応終了後、再び熟練造により顕形部を採取 し、110℃デカンおよび楽選へキサンを用いて、洗浄 液中に遊騰のチタン化合物が検出されなくなるまで十分 洗浄した。

【0086】次いで、光分に零素微換したフランコに、 4回 精製した n − ペブタンを 50 m i 導入し、上記で合成し た関体成分を4 g 導入し、(A2) 成分としてT i BA 2.94 g を30℃で2 精耐接触させた。機動終了後、 n − ペプタンで充分に洗浄した。次いで、成分(A3) としてTEA1.69 g を30℃で2時間接触させた。 接触終了後、n − ペブタンで无分に洗浄し、塩化マグネ シウムを主体とする成分(A)を得た。このもののテタ ン含酸は、2.7 重量%であった。

【0087】 [予備重合触媒の調製] 内容積1.5リットルのステンレス鍵製オートクレープに、充分に脱木および脱酸素したnーヘブタンを100ml, TEAを

0.83 度 博入したのち、比配で得られた無体成分を2 度 海入した。プロビレンを20で 導入を開始し、30 分後プロビレンの導入を停止した。その後、個体成分を 豪柔雰囲気下に取り出した後、ローペプタンで充分洗浄して予備重合された成分(A)を得た。なお、プロビレンの予備進合気は同体成分1 g あたり1.12 g であった。

[0088] 『グロビレンの集合] 提押および凝度制調 装置を有する内容積1.5リットルのステンレス鋼数オートクレープに、充分に既水および配酸素したロープ 10 タンを500m1、成分 (C) としてジシクロベンテル ジメトキシンランを25mg、成分 (B) としてTBAを125mg、および上記で観査した予備産危難歳分を15mg、次いで水素を130m1導入し、昇端昇圧し、重合圧力=5℃、重合時間=2時間の条件でプロビレンを集合させた。 責合終丁後、得られたボリマースラリーを構造により分離し、リソーを乾燥させた。その結果は表2に示される通りである。

[0089]

【実施例・5】 [成分 (A) の製造] 充分に電素酸熱したフラスコに、脱水および炭酸薬したヘキサン290m 1を再入し、次いで下1 (〇ーm・C4 Hg) 4 26. 1mmol、D1BP11.8mmolおよび51 (〇 C2 Hg) 4 392mmolを発入し、均一溶酸とし、フラスコ内の風度を5℃にした。次に、nープチルッグネシウムクロライドのジーnープチルエーテル溶液 (名 機合成薬品計製、nープチルップネシウムクロライド海波、2.1mmol/m1) 199m1を、漢下ロートより5時間かけで徐々に瀕下した。濱下終了後、6℃でき 505に1時間環律した後、盆温まで昇進し、さらに1時間慢性を続けたした後、盆温まで昇進し、さらに1時間慢性を続けた。

【0090】その後、関液分離し、トルエンで3回洗浄 を繰り返した後、トルエンを遊散加え、スラリー濃度1 63mg/mlとした。撹拌機、滴下ロート、湿度計を 備えた100mlのフラスコを窒素で置換したのち、上 記で得られた個体生成物を含むスラリ…を55m1投入 し、上層み液を25m1抜き出しプチルエーテル6.4 5mmolとTiCi40.146molの混合物を加 え、ついで、フタル酸クロライド1.6m1(11.1 40 mmo1:0.20ml/1g関体生成物)を加え、1 15℃まで昇級し3時間攪搾した。反応終了後、間温度 で開放分離した後、同温度でトルエン40m1で2回洗 浄を行った。次いで、トルエン10.0ml.DIBP 1. 68mmol, ブチルエーデル6. 45mmol, およびTiCl₄73mmolの混合物を加え、115 *℃で1時間処理を行った。反応終了後、問温度で固被分 難し、問温度でトルエン40m1で3回洗浄を行ったの ち、ヘキサンで3回洗浄し、さらに減圧乾燥して個体触 媒成分(A1)を7.36g得た。固体触媒成分中に

【9091】弦いで、定分に電素鉄像したフラスコに、 特製したコーペプタンを50ml 74人し、上記で合成し た最体成分を4点導入し、(A2)成分としてTIBA 2.94 gを30℃で2時間接触させた。接触終了後、 ローペプタンで先分に洗浄した。次いで、成分(A3) としてTEA1、69gを30℃で2時間接かし、 接触終了後、ローペプタンで充分に洗浄し、塩化マグネ シウムを主体とする成分(A)を得た。このもののチタ ン含数は、1,9 事業をであった。

は、チタン原子が2、1重量%含まれていた。

【0092】【『帰盧帝触媒の興制】内容報1、5リットルのステンレス頻製オートクレーブに、充分に脱水 たび殿練業したホーペプタンを100ml, TEAを 0.83g環入したのち、上記で得られた関体成分を2 度導入した。プロビレンを20でで導入を開始し、30 分後プロビレンの導入を停止した。その後、関体成分を 業業署開気下に取り出した後、ホーペプタンで充分弛浄 して予備素合された成分(A)を得た。なお、プロビレンの予備重合強は関体成分1gあたり0、95gであった。

【0093】 [プロピレンの乗合] プロピレンの篦合は 実施例-4と全く間様の条件で行った。その結果は要2 に示される通りである。

[0094]

【実施例-6】 [成分 (A) の製造] 充分に臨業機換したプラスコに、Mg (OC u Ha) 2 2 0 g およびトルエン160 m 1 を添入し整線状態とた。準進で15分間機作した後に下161 4 40 m 1 を導入し、続いて機抑しながら80でまで昇進し、ジーn・デナルフタレート

- 5. 7mlを導入後、さらに系内の温度を110℃まで昇 温し、2時間反応させた。反応終了後、上攪み液を除去 し、トルエン200m1を用いて90℃で3回洗浄し た。その後、トルエン160mlおよびTiCls 40 m | を新たに加え、100℃で2時間攪拌しながら処理 その後、40℃のn-ヘブタン200mlで7回洗 浄して關体触媒成分 (A1) を得た。この関体触媒成分 中のTi含有量を測定したところ、2.6%であった。 【0095】次いで、充分に窒素関係したフラスコに、 精製したn ~ ヘプタンを50m1導入し、上記で合成し た固体成分を4g導入し、(A2)成分としてTIBA 2. 94gを30℃で2時間接触させた。接触終了後、 n-ヘプタンで充分に洗浄した。次いで、成分(A3) としてTEA1、69gを30℃で2時間接触させた。 接触終了後、ローヘプタンで充分に洗浄し、塩化マグネ シウムを主体とする成分(A)を得た。このもののチタ ン含量は、2. 3 重量%であった。
- 【0096】 [予備電合独謀の護報] 内容積1.5リットルのステンレス類製オートクレープに、完分に限水および脱酸素したローペプタンを100ml、TEAを
 0.83度導入したのち、上記で得られた固体成分を2

ェ導入した。プロピレンを20℃で導入を開始し、30 分後プロビレンの導入を停止した。その後、調体成分を 窒素雰囲気下に取り出した後、ローヘブタンで充分洗浄 して予備策合された成分(A)を得た。なお、プロビレ ンの予備重合量は固体成分1gあたり1、08gであっ

【6097】「プロピレンの厳合】プロピレンの革合は 実施例-4と全く同様の条件で行った。その結果は装2 に示される通りである。

[0098]

[表]]

then

0.00							
	成分(A 2)	成分(A3)	胜봻収率 (g-PP/g-cat)	アタック盤 (w t %)			MFR (dg/min)
実施例-1	TIBA	TEA	15, 400	0.4	98. 5	0.42	5. 62
実施例-2	DEAC	TEA	14, 800	9.5	98.1	0.40	7.16
実施例-3	DIBAC	TEA	13, 400	9. 5	98.2	0.41	4.44
比较例-1	TEA	TEA	12, 000	0.8	97.5	0.38	7.92
比較例-2	_	TEA	12, 900	1.1	97.1	0.39	5.64

[0099]

[#2]

		成分(A2)	成分(A3)	触媒収率 (g-PP/g-cat)	アタック報 (wt%)	T-1.1 (w t %)	蒸密度 ⟨g/cm²⟩	MFR (dg/min)	
	実施例… 4	TIBA	TEA	12, 300	0.5	98.1	0.40	6.51	
	実施例~5	TIBA	TEA	12, 100	9, 5	98. 2	0.40	3, 54	
	実施例…6	TIBA	TEA	11,900	0, 6	98.7	0.41	4.11	

[0100]

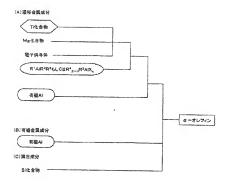
【発明の効果】本発明によると、極めて高い立体規則性 を持つα…オレフィン集合体を高収率で得ることが可能 20 【図1】 本美明の理解を助けるためのフローチャート であるため、高剛性化や高耐熱性化の求められている自 動車部品、家電部品、包装材料などの用途に好適に用い

られる.

【図面の簡単な説明】

図であり、本発明のa…オレフィン重合用紬媒の製造方 法の一例を示す。

[[0]]



フロントベージの続き

F ターム(参考) 4F071 AA20 AA75 AA76 BB06 BB07

BB09 BC01

4JUZS AAGIA ABOIA ACO4A ACO6A

ACO7A BAO2A BAO2B BBO1A

BB01B BC04A BC05A BC06A

BC15A BC15B BC16A BC16B

BC17B BC19A BC24A BC24B

BC27A BC34B BC37A BC39B

CA15A CA22A CA25A CA42A

CB22A CB25A CB27A CB35A

CB36A CB42A CB43A CB45A

CB52A CB53A CB54A CB57A CB58A CB62A CB66A CB68A

CB79A CB84A EBG2 EBG5

EBOS EBOS EBIO ECOI ECOZ

FAO1 FA02 FA04 FA07 GA07

GA09 GA14 GB01